

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-287985

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月18日

C 10 L 1/18  
// C 08 F 210/02

6683-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 燃料油の低温流動性改良方法

⑯ 特 願 昭60-117188

⑰ 出 願 昭60(1985)5月30日

⑱ 発 明 者 大 前 忠 行 市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 原 寿 三 男 市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 熙 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

燃料油の低温流動性改良方法

2. 特許請求の範囲

(1) 多割合の石油の中質および/または重質留分からなる燃料油にエチレン性不飽和エステル単量体含有量5〜50重量%, 数平均分子量800〜2900、分子量分布4.0以下であるエチレン-エチレン性不飽和エステル共重合体を10〜2000ppm添加することを特徴とする燃料油の低温流動性改良方法。

(2) エチレン-エチレン性不飽和エステル共重合体の分岐度が、エステル基のメチル基以外に主鎖メチレン基100個あたり6個以下のメチル末端側鎖を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の改良方法。

(3) エチレン性不飽和エステルが酢酸ビニルであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の改良方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は石油の中、重質留分から調製される燃料油の低温流動性を改良する方法に関するものである。

周知のとおり原油を蒸留して得られる留分の中で、特に中、重質留分と呼ばれる沸点が約150〜450℃の留分は、燈油、軽油、A重油などとして各種燃料源に大量に使用されている。

なかでも特に軽油やA重油は、冬期等の低温度状態下において油に含有されるワックス分の析出のために、流動性が著しく悪化して重大な問題を生じることがある。たとえば、冬期の寒冷状態下において軽油中に含有されるワックス分の析出のために、ディーゼルエンジンに軽油を供給するラインの途中に設けられたろ過物阻止用のろ過器に組み込まれた微細スクリーンが目詰まりを起し、燃料油の供給ができなくなる例や、さらに低温度下の場合には燃料油自身がゲル化状態に陥って完全に流動性を失い、ディーゼルエンジンの作動ができなくなった例

が数多くある。

また、漁船のエンジン駆動やハウス加温栽培用加温機、ビルの暖房等に用いられるA重油の場合にも同様のワックス析出によって燃焼不良が起こり、人命や資産等に重大な影響を与えることがある。

本発明は、これら燃料油の低温流動性の改良方法に関するものである。

#### 〔従来の技術〕

従来から、燃料油の低温下における流動性の改良を目的として種々の対策がとられている。

たとえば、気温の低下が直接燃料油の温度低下をきたさない様な保温や加温といった方法があるが設備の改善や新たなエネルギーコストの負担が必要となる。

また、比較的低温において流動性のすぐれている燈油用留分を混合希釈して、ワックスの析出量を減少させる方法もある。しかし、燈油用留分の如き比較的軽質油は需要量が多く、かつ市民生活に欠かさないものであり好ましい方法

を発揮している。代表的な流動性向上剤としてはエチレンと不飽和エステルとの共重合体、(メタ)アクリル酸エステルの共重合体、 $\alpha$ -オレフィンへの無水マレイン酸の付加または共重合されたアルケニルエハク酸無水物と長鎖アルキルアミン類から合成されたアミド化合物や塩、あるいは長鎖アルキル基を有するエステル化合物などが例示される。

なかでも、エチレンと飽和カルボン酸のビニルエステルとの共重合体を用いた例が数多く提案されている。例えば、特公昭48-23165号、特開昭56-141890号、特開昭58-129096号、特開昭59-8789号、特開昭59-186891号公報などに記載されている。

上記共重合体のなかでも特にエチレン-酢酸ビニル共重合体は、通常燃料油の流動点を降下させるだけでなく、低温口過目詰まり温度の降下作用にすぐれることから近年この使用量は急速に増大しつつある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

とは言えない。

また、燃料油の原料とも言える原油事情においては、産油国の軽質原油増産政策や新規探掘油田において比較的軽質原油の割合が高い事などにより、近年の輸入原油は軽質化の傾向にあり、一方では軽質留分の必要性が増大しつつある状況下、石油資源の有効利用の観点からも現状の軽油やA重油などの軽質留分をより多量生産する目的での有効的対策が不可欠となってきた。

燃料油の低温流動性を改良する目的の別の方法として、流動性向上剤を添加する方法がある。流動性向上剤の大多数は化学合成品であり、その役割りとしては、燃料油に含有されたワックス分が低温度下で析出する際に作用して、ワックスの巨大化を防いで微少結晶として安定化させることにより、流動性を改良せんとするものである。

流動性向上剤の種類は数多く提案されており、また実際に燃料油に添加されて大きな改良効果

しかしながら、これらの流動性向上剤ではコーバフフィン分を多量に含有する燃料油や、非常に狭い沸点範囲にある燃料油などに十分に作用しがたい点や、比較的高価であるにもかかわらず多量の添加を必要としたりして、必ずしも満足できるものではなく、その改良が図られていた。

本発明の目的は、コーバフフィン分を多量に含有する燃料油や非常に狭い沸点範囲にある燃料油などに対してもより効果のある低温流動性改良方法を提供することにある。

さらに別の目的には、コーバフフィン分を多量に含有する燃料油や非常に狭い沸点範囲にある燃料油などに対して、少量の添加でも効果のある流動性向上剤を提供することにある。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らはかかる問題点を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、多割合の石油の中質および/または重質留分からなる燃料油にエチレン

性不飽和エステル単量体含有量5～50重量%、数平均分子量800～2900、分子量分布4以下であるエチレン-エチレン性不飽和エステル共重合体(以下エチレン共重合体と称す)を、10～2000ppm添加することを特徴とする燃料油の低凝流動性改良方法を提供するものである。

さらに本発明は、上記の改良方法においてエチレン共重合体がエステル基のメチル基以外に主鎖メチレン基100個あたりのメチル末端側鎖(以下分岐度と称す)を8個以下有することを特徴とする改良方法、ならびに、エチレン性不飽和エステルが酢酸ビニルであることを特徴とする改良方法に関するものである。

本発明においてエチレン性不飽和エステル単量体が酢酸ビニルの場合は、その含有量はケン化法(「日本工業規格(JIS)番号K6780」(1977年)に記載の方法が参考となる)によって求められるものであり、それ以外の単量体含有量は赤外分光法(「高分子測定法、構造と物性」高分子学会編、培風館昭和48年発行第3～71頁

に記載の方法が参考となる)によって求められるものである。

また、数平均分子量は蒸気圧浸透圧法(「高分子測定法、構造と物性」高分子学会編、培風館昭和48年発行第57～75頁に記載の方法が参考となる)によって求められるものであり、分子量分布はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法(「高分子測定法、構造と物性」高分子学会編、培風館昭和48年発行第76～89頁に記載の方法が参考となる)によって標準ポリスチレン換算の重量平均分子量( $\bar{M}_w$ ) / 数平均分子量( $\bar{M}_n$ ) 比から求められるものである。

さらに、本発明において分岐度は「エステル基のメチル基以外に主鎖メチレン基100個あたりのメチル末端側鎖数」で表現し、核磁気共鳴( $^1\text{H NMR}$ )法(「日本化学会誌」1980年、第1号、第74～78頁に記載の方法が参考となる)によって求めた結果を用いて計算される。

すなわち、プロトン核磁気共鳴スペクトルにおける、約0.85 ppmと約1.45 ppmのピーク

比を求め、エチレン性不飽和エステル単量体含有量と、蒸気圧浸透圧法により求めた数平均分子量を用いて計算されるものである。なお主鎖メチレン基の両末端はメチル基になっており、かつ側鎖は全てメチル基であるとして、該末端メチル基2個を差し引いて求めるものである。

以下本発明について詳細に説明する。

本発明において使用の石油の中質およびまたは重質油留分とは、原油を常圧または減圧蒸留して得られる留出油で常圧に換算した沸点が約180～450℃程度の範囲にある。

この留出油は、そのまま、もしくは適当な比率で混合され、あるいは必要により常圧または減圧蒸留して得られる非留出油(蒸留釜残油)を少量混合するなどして、日本工業規格(JIS)番号としてのK2208(燈油)、K2204(軽油)、K2205(重油)にかかる1種(人重油)などとして市販されている。

本発明において使用される各種エチレン共重合体は公知の方法で製造することができる。た

とえばフリーラジカル塊状重合、乳化重合または溶液重合によって製造することができる。なかでもフリーラジカル塊状重合方法は多量の溶剤を使用せずに製造できる利点がある。この方法は連鎖式高压重合装置を用いて圧力500～4000psi、温度100～300℃の条件下でフリーラジカル基形成性重合触媒、例えば $\alpha$ - $\alpha$ -アソビスイソブチロニトリルの如きアソ系触媒や、ターシャリブチルパーオキシビバレート、ターシャリブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、ジ-ターシャリブチルパーオキサイド、過酸化水素、ジエチルパーオキサイド、過酸化鉛、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウムの過流酸塩の如き過酸型重合触媒を用い、プロパン、ブタン、プロピレン、ブタン、プロピオンアルデヒド、メチルニチルケトン、テトラヒドロフラン、コーブチルアルデヒド、アセトン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサノン、ヘブタン等の重合剤即副存在下でエチレンと他のモノマーを共重

(6)

特開昭61-287985 (7)

第 8 表

項 目		燃料油(A)	燃料油(B)	燃料油(C)
比 重 (15/4℃)		0.8341	0.8380	0.8496
蒸留性状(℃)	I B P	187.5	191.0	215.0
	10%	222.0	226.5	237.5
	20%	239.5	244.5	252.0
	50%	286.0	288.0	286.0
	90%	341.0	338.5	335.5
	E P	364.5	357.0	350.0
低温ロ過目詰まり温度(℃)		-2	-8	-4
流 動 点 (℃)		-5.0	-7.5	-5.0

比 重、「日本工業規格(JIS)番号K2249」(1980年)  
に記取の方法で測定した。

蒸留性状、「日本工業規格(JIS)番号K2254」(1980年)  
に記取の方法で測定した。

第 4 表

実施例番号	共重合体記号	燃料油種類	低温ロ過目詰まり温度(℃)
1	A	(A)	-12
2	B	・	-18
3	C	・	-7
4	D	・	-9
5	E	・	-7
6	F	・	-9
7	A	(B)	-8
8	B	・	-8
9	C	・	-6
10	D	・	-7
11	E	・	-6
12	F	・	-8
対 比	E	(C)	-2
		(D)	-8

第 5 表

比較例番号	共重合体記号	燃料油種類	低温ロ過目詰まり温度(℃)
1	G	(A)	-5
2	H	・	-8
3	I	・	-3
4	J	・	-5
5	K	・	-5
6	L	・	-6
7	G	(B)	-4
8	H	・	-4
9	I	・	-4
10	J	・	-5
11	K	・	-5
12	L	・	-5

第 6 表

実施例または比較例の番号	共重合体記号	低温通過目詰まり温度(°C)
実施例 13	A	-6
、 14	B	-7
、 15	C	-5
、 16	D	-6
、 17	E	-5
、 18	F	-6
比較例 13	G	-8
、 14	H	-8
、 15	I	-8
、 16	J	-4
、 17	K	-4
、 18	L	-4
参 考	無	-4

7-032280/05 A95 H06 (A18) SUMO 30.05.85  
 JMITOMO CHEM IND KK \*J6 1287-985-A  
 30.05.85-JP-117188 (18.12.86) C08f-210/02 C10I-01/18  
 Improving low temp. fluidity of fuel oil - by addn. of copolymer of  
 ethylene and ethylenically unsatd. ester monomer e.g. vinyl acetate  
 C87-013638

The fluidity of fuel oil is improved by adding 10-2,000 ppm.  
 copolymer comprising ethylene and 5-50 wt.% ethylenically  
 unsaturated ester monomer and having Mn of 800-2,900 and  
 mol. wt. distribution upto 4.0 into fuel oil comprising pre-  
 dominantly fraction boiling at intermediate temp. and/or  
 fraction boiling at higher temp..

#### ADVANTAGE

The copolymer improves the fluidity of fuel oil contg.  
 relatively larger amount of n-paraffin or fuel oil having  
 narrow boiling range at lower temp. in minor amount.

#### COPOLYMER

The copolymer has branching coefficient upto 6 side  
 chains having terminal methyl gps. except the methyl gp.  
 derived from unsaturated ester monomer per 100 main  
 methylene gps. as calculated by NMR process disclosed in

A(4-F6E3, 4-F7, 4-G8A, 12-T3A) H(6-05)

J. of Hap. Chemical Soc., page 74-78 m No. 1, 1980.

It is prepd. pref. by free radical block copolymerisation  
 of ethylene and 5-50 wt.% ethylenically unsaturated ester  
 monomer (e.g. vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate,  
 vinyl octanoate, methyl-, ethyl-, butyl-, octyl-, dodecyl-  
 or stearyl (meth)acrylate) at 100-800°C. and 500-4,000  
 kg/cm<sup>2</sup>. in presence of radical initiator (e.g.  $\alpha,\alpha'$ -AZBN,  
 t-butyl peroxy-pivalate, t-butyl peroxy-2-ethyl hexanoate,  
 di-t-butyl peroxide, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, diethyl peroxide, peroxosuccinic  
 acid or alkali metal, alkaline earth metal or ammonium peroxy-  
 sulphate) and in the presence of polymerisation controller  
 (e.g. propane, butane, propylene, butene, propionaldehyde,  
 MEK, THF, n-butylaldehyde, acetone, cyclohexane, methyl-  
 cyclohexane, cyclohexanone or pentane). (8ppW59 RBH DwgNo  
 0/0).

J61287985-A

© 1987 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.